

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-545275

(P2013-545275A)

(43) 公表日 平成25年12月19日(2013.12.19)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H O 1 L 21/316 (2006.01)		H O 1 L 21/316	X		4 K O 3 O
H O 1 L 21/318 (2006.01)		H O 1 L 21/318	C		5 F O 5 8
C 2 3 C 16/42 (2006.01)		C 2 3 C 16/42			

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2013-531729 (P2013-531729)	(71) 出願人	000219967
(86) (22) 出願日	平成23年9月27日 (2011. 9. 27)		東京エレクトロン株式会社
(85) 翻訳文提出日	平成25年3月29日 (2013. 3. 29)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/053503	(74) 代理人	100107766
(87) 国際公開番号	W02012/044622		弁理士 伊東 忠重
(87) 国際公開日	平成24年4月5日 (2012. 4. 5)	(74) 代理人	100070150
(31) 優先権主張番号	12/894, 513		弁理士 伊東 忠彦
(32) 優先日	平成22年9月30日 (2010. 9. 30)	(74) 代理人	100091214
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大貫 進介
		(72) 発明者	ディップ, アンソニー
			アメリカ合衆国 テキサス州 78612
			シダー・クリーク ペイコス・ストリート 147

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学気相成長法による低温での誘電体膜の作製

(57) 【要約】

基板上に誘電体膜を堆積する方法は、プロセスチャンバ内に複数の基板を設置する工程、前記プロセスチャンバを400乃至650未満の堆積温度にまで加熱する工程、前記プロセスチャンバへ水蒸気を含む第1プロセスガスを流入させる工程、前記プロセスチャンバへジクロロシラン(DCS)を含む第2プロセスガスを流入させる工程、ガス圧力を2Torr未満に設定する工程、及び、前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスとを反応させて前記複数の基板上にシリコン酸化物膜を熱的に堆積する工程を有する。一の実施例はさらに、前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスを流しながら、前記プロセスチャンバへ酸化窒素(NO)を含む第3プロセスガスを流入させる工程、及び、前記酸化膜と前記第3プロセスガスとを反応させることで、前記基板上にシリコン酸窒化物膜を生成する工程を有する。

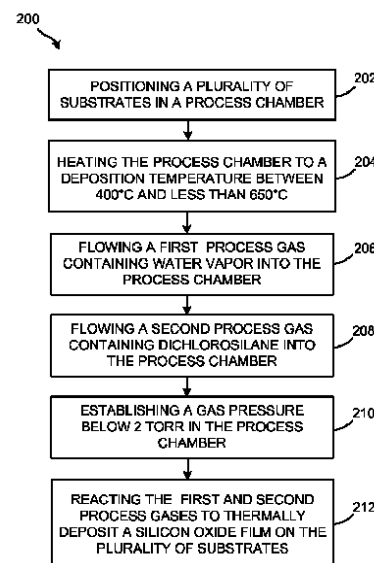


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に誘電体膜を堆積する方法であって：

プロセスチャンバ内に複数の基板を設置する工程；

前記プロセスチャンバを400乃至650未満の堆積温度にまで加熱する工程；

前記プロセスチャンバへ水蒸気を含む第1プロセスガスを流入させる工程；

前記プロセスチャンバへジクロロシラン(DCS)を含む第2プロセスガスを流入させる工程

；

ガス圧力を2Torr未満に設定する工程；及び、

前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスとを反応させて前記複数の基板上にシリコン酸化膜を熱的に堆積する工程；

を有する方法。

10

【請求項 2】

前記水蒸気を水素ガス(H_2)と酸素ガス(O_2)との燃焼によって前記プロセスチャンバの外部で生成する工程をさらに有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記シリコン酸化膜の生成後、窒素(N_2)、一酸化窒素(NO)、亜酸化窒素(N_2O)、酸素(O_2)、及び/又は水(H_2O)のうちの少なくとも1つを有する熱処理ガス内において上に前記シリコン酸化膜を有する前記基板を熱処理する工程をさらに有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記熱処理が、前記堆積温度よりも高い温度で実行される、請求項3に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記シリコン酸化膜の成長速度を制御するように前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスを流しながら、第1希釈ガスを前記プロセスチャンバへ流入させる工程をさらに有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスを流しながら、一酸化窒素(NO)を含む第3プロセスガスを前記プロセスチャンバへ流入させる工程；及び

前記シリコン酸化膜と前記第3プロセスガスとを反応させることで、前記基板上にシリコン酸窒化膜を生成する工程；

をさらに有する、請求項1に記載の方法。

30

【請求項 7】

NOを含む前記第3プロセスガスが、前記プロセスチャンバの外部で前記第1プロセスガスに加えられる、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記シリコン酸化膜の成長速度を制御するように前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスを流しながら、第1希釈ガスを前記プロセスチャンバへ流入させる工程；及び

前記シリコン酸化膜へのNの導入を制御するように前記第3プロセスガスを流しながら、第2希釈ガスを前記プロセスチャンバへ流入させる工程；

をさらに有する、請求項6に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記シリコン酸窒化膜の生成後、窒素(N_2)、一酸化窒素(NO)、亜酸化窒素(N_2O)、酸素(O_2)、及び/又は水(H_2O)のうちの少なくとも1つを有する熱処理ガス内において上に前記シリコン酸窒化膜を有する前記基板を熱処理する工程をさらに有する、請求項6に記載の方法。

【請求項 10】

前記熱処理が、前記堆積温度よりも高い温度で実行される、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

前記シリコン酸窒化膜は、前記シリコン酸化膜よりも低い界面トラップ密度(D_{it})を有する、請求項6に記載の方法。

50

【請求項 12】

基板上に誘電体膜を堆積する方法であって：
プロセスチャンバ内に複数の基板を設置する工程；
前記プロセスチャンバを400乃至650未満の堆積温度にまで加熱する工程；
前記プロセスチャンバへ水蒸気を含む第1プロセスガスを流入させる工程であって、前記水蒸気は水素ガス(H_2)と酸素ガス(O_2)との燃焼によって前記プロセスチャンバの外部で生成される、工程；
前記プロセスチャンバへジクロロシラン(DCS)を含む第2プロセスガスを流入させる工程；
前記プロセスチャンバ内でのガス圧力を2Torr未満に設定する工程；
前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスとを反応させて前記複数の基板上にシリコン酸化膜を熱的に堆積する工程；並びに、
前記シリコン酸化膜の生成後、窒素(N_2)、一酸化窒素(NO)、亜酸化窒素(N_2O)、酸素(O_2)、及び/又は水(H_2O)のうちの少なくとも1つを有する熱処理ガス内において上に前記シリコン酸化膜を有する前記基板を熱処理する工程であって、前記熱処理は前記堆積温度よりも高い温度で実行される、工程；
を有する方法。

10

【請求項 13】

前記シリコン酸化膜の成長速度を制御するように前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスを流しながら、第1希釈ガスを前記プロセスチャンバへ流入させる工程をさらに有する、請求項12に記載の方法。

20

【請求項 14】

基板上に誘電体膜を堆積する方法であって：
プロセスチャンバ内に複数の基板を設置する工程；
前記プロセスチャンバを400乃至650未満の堆積温度にまで加熱する工程；
前記プロセスチャンバへ水蒸気を含む第1プロセスガスを流入させる工程であって、前記水蒸気は水素ガス(H_2)と酸素ガス(O_2)との燃焼によって前記プロセスチャンバの外部で生成される、工程；
前記プロセスチャンバへジクロロシラン(DCS)を含む第2プロセスガスを流入させる工程；
前記プロセスチャンバ内でのガス圧力を2Torr未満に設定する工程；
前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスとを反応させて前記複数の基板上にシリコン酸化膜を熱的に堆積する工程；並びに、
前記シリコン酸化膜の生成後、窒素(N_2)、一酸化窒素(NO)、亜酸化窒素(N_2O)、酸素(O_2)、及び/又は水(H_2O)のうちの少なくとも1つを有する熱処理ガス内において上に前記シリコン酸化膜を有する前記基板を熱処理する工程；
を有する方法。

30

【請求項 15】

前記熱処理が、前記堆積温度よりも高い温度で実行される、請求項14に記載の方法。

【請求項 16】

前記水蒸気を水素ガス(H_2)と酸素ガス(O_2)との燃焼によって前記プロセスチャンバの外部で生成する工程をさらに有する、請求項14に記載の方法。

40

【請求項 17】

前記シリコン酸化膜の成長速度を制御するように前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスを流しながら、第1希釈ガスを前記プロセスチャンバへ流入させる工程；及び
前記シリコン酸化膜への窒素の導入を制御するように前記第3プロセスガスを流しながら、第2希釈ガスを前記プロセスチャンバへ流入させる工程；
をさらに有する、請求項14に記載の方法。

【請求項 18】

NOを含む前記第3プロセスガスが、前記プロセスチャンバの外部で前記第1プロセスガス

50

に加えられる、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体基板処理に関し、より具体的には、塩化シランと水蒸気を用いた低温での誘電体膜の堆積方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体基板表面上での集積回路の作製においては、酸化膜又は酸窒化膜が、結晶性基板 - たとえばシリコン - の表面全体にわたって成長又は堆積されることが多い。半導体フラッシュメモリ及びマイクロスケール部位の側壁用の高品質シリコン酸化物(SiO_x 、 $x \geq 2$)の化学気相成長(CVD)の業界標準プロセスは、たとえばジクロロシラン(DCS)と亜酸化窒素(N_2O)の高温反応に基づく。このプロセスの主な利点は、多数の基板をバッチ処理で同時に処理することが可能であること、シリコン酸化膜の優れた電気的特性、及び、他のCVD膜 - たとえばテトラエチルオルソシリケート(TEOS)、ビス(ビスターシャルブチルアミノ)シラン、及び他の前駆体を用いて堆積される膜 - と比較して湿式エッチング速度が低いことを含む。

【0003】

しかしDCS及び N_2O を用いたシリコン酸化膜のCVDの実行には複数の課題が存在する。このCVDプロセスは、相対的に高い基板温度(たとえば800 周辺)を必要とする。このような高い基板温度が必要とされるので、低熱収支であることが求められる先端材料とシリコン酸化膜とを集積するときには、DCS及び N_2O を用いたシリコン酸化膜のCVDの利用は制限される恐れがある。さらに酸化ガスとして N_2O ガスを用いることで、シリコン酸化膜には低品質で概して制御不能な窒素(N)が入り込むことが分かった。低い成膜速度は、DCSと N_2O との間で気相反応が起こらないことに起因する酸化膜上での律速DCS核化工程に起因すると考えられる。

【0004】

high-k誘電体が求められることで、窒素を酸化膜に導入することによって既存酸化膜(たとえばシリコン及びゲルマニウム上の酸化膜)を改善することが製造者に求められている。酸化膜に窒素を導入することで、生成される酸窒化膜の誘電率は増大し、かつ、これらの半導体基板材料上にはより薄いゲート誘電体膜を成長させることが可能となる。シリコン酸窒化(SiO_xN_y)膜は、良好な電気的特性 - 半導体のデバイス動作にとって望ましい高電子移動度及び低電子捕獲密度を含む - を有しうる。薄いシリコン酸化膜へ窒素を導入することのさらなる利点には、p型ドーピングされた多結晶シリコンゲートへのホウ素の侵入が減少すること、界面の滑らかさが改善されること、シリコン酸窒化膜の誘電率が増大すること、及び、金属酸化物又は金属ゲート材料の下地基板への拡散を防止するバリア特性が改善されることが含まれる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

半導体処理方法の熱収支を減少させることを必要とする半導体デバイスの小型化及び先端材料の利用に起因して、酸化膜の成長速度を制御しながら、制御された深さで窒素を導入してシリコン酸化膜とシリコン酸窒化膜を低温で堆積する新たな処理方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一の実施例は、ジクロロシラン(DCS)と水蒸気を用いることによってバッチ処理システム内での複数の基板上でのシリコン酸化膜の低温CVD方法を提供する。当該方法は、プロセスチャンバ内に複数の基板を設置する工程、前記プロセスチャンバを400 乃至650 未満の堆積温度にまで加熱する工程、前記プロセスチャンバへ水蒸気を含む第1プロ

セスガスを流入させる工程、前記プロセスチャンバヘジクロロシラン(DCS)を含む第2プロセスガスを流入させる工程、ガス圧力を2Torr未満に設定する工程、及び、前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスとを反応させて前記複数の基板上にシリコン酸化物膜を熱的に堆積する工程を有する。他の実施例はさらに、前記第1プロセスガスと前記第2プロセスガスを流しながら、前記プロセスチャンバヘ酸化窒素(NO)を含む第3プロセスガスを流入させる工程、及び、前記酸化膜と前記第3プロセスガスとを反応させることで、前記基板上にシリコン酸窒化物膜を生成する工程を有する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の実施例による、複数の基板を処理するように構成されるバッチ処理システムの断面図を概略的に示している。

10

【図2】基板上に酸化膜を堆積する方法の一実施例に係るプロセスフローダイアグラムを表している。

【図3】基板上に酸化膜を堆積する方法の一実施例に係るプロセスフローダイアグラムを表している。

【図4】本発明の実施例による酸化膜の堆積速度をDCS流の関数として表している。

【図5】本発明の実施例による様々なシリコン酸化膜の湿式エッチング速度を N_2 堆積後加熱温度の関数として表している。

【図6】本発明により生成されるシリコン酸化膜とシリコン酸窒化物膜の容量 - 電圧曲線を表している。

20

【図7】NOガスに対する、 T_{ox} 、堆積速度、等価酸化膜厚さ(EOT)、誘電率(K)、及び界面トラップ密度(D_{it})の変化を表している。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の実施例は、半導体デバイスの誘電体膜を生成する低温堆積プロセスを供する。一の実施例では、ジクロロシラン(DCS)と水蒸気を用いたシリコン酸化膜の非プラズマCVD法が供される。他の実施例では、DCS、水蒸気、及び一酸化窒素(NO)ガスを用いたシリコン酸窒化物膜の非プラズマCVD法が供される。本発明の実施例は、基板上でのジクロロシラン(DCS)と亜酸化窒素(N_2O)との反応に依拠した業界標準の高温酸化(HTO)プロセスよりも低温を利用しながら、良好な材料及び電気特性を備える二酸化シリコン膜とシリコン酸窒化物膜の高い堆積速度を実現する。

30

【0009】

本願発明者等は、シリコン酸窒化物膜を生成するため、 N_2O 酸化剤を水蒸気酸化剤と任意でNOガスに置き換えることで、基本的なHTOプロセスに匹敵する低い湿式エッチング速度を含む良好な材料特性をシリコン酸窒化物膜に供しながら、100よりも高い堆積温度、200よりも高い堆積温度、またさらには300よりも高い堆積温度(たとえば350)を低下させることを可能にすることを発見した。このように堆積温度を低下させることで、先端集積回路に必要とされる熱収支を要求される程度に低下させる。その理由は、熱収支が抑制されることで基板温度を上昇させることが許されなくなり、かつ、処理時間が長くなることは、大容量の半導体デバイスの製造において費用対効果が良くないからである。

40

【0010】

水蒸気酸化剤を用いることで、同程度のシリコン酸化膜とシリコン酸窒化物膜の電気的特性を供しながら、同一の低堆積温度で N_2O を用いるときよりも高い堆積速度が供される。 N_2O を利用するHTOプロセスとは異なり、本発明の実施例は、シリコン酸窒化物膜へのNの導入を正確に制御する機構を供する。さらに堆積温度よりも高温での堆積後熱処理が任意で、シリコン酸化膜とシリコン酸窒化物膜の材料特性と電気的特性をさらに改善するように実行されて良い。

【0011】

理論に拘泥するものではないが、本願発明者等は、基板表面上でのみ起こると考えられているDCSと N_2O との間での反応とは異なり、DCSと水蒸気との間での気相反応は、基板表

50

面との相互作用の前に、DCSの分解又はポリマーの生成に起因する基板表面上でのDCS種の核化を改善することを可能にすると考えている。

【0012】

図1は、複数の基板20が内部に設けられたプロセスチャンバ12を有するバッチ処理システム10の断面図を表している。当業者には明らかなように、バッチ処理システム10が例示及び記載されているが、当該方法は、複数の基板が一度で一枚処理される単一の基板処理にも適用されて良い。図2Aと図2Bは、図1の基板20上での酸化膜と酸化窒化膜を生成するためのプロセスフローダイアグラムをそれぞれ表している。

【0013】

ここで図1と図2の両方を参照すると、方法200の一の実施例において、202では、複数の基板20がプロセスチャンバ12内に設けられる。基板20は回転可能な基板ホルダ13上に設けられて良い。当業者には明らかなように、バッチ処理システム10内部での基板20の設置又はバッチ処理システム10内部への基板20の搬入は、排出ポート15を介してプロセスチャンバ12を空にする工程、及び、基板20の挿入に続いて真空ポート14を介してプロセスチャンバ12を排気する工程を有して良い。それに加えて、バッチ処理システム10内での基板20の設置はまた、不活性ガス - たとえば窒素 - によってプロセスチャンバ12をパージすることで、そのプロセスチャンバ12内部の有機不純物を希釈又は減少させる工程をも有して良い。

10

【0014】

204では、プロセスチャンバ12は、400 ~ 650 未満の堆積温度にまで加熱される。プロセスチャンバ12の加熱中、加熱速度は数 /分 ~ 100 /分以上であって良い。

20

【0015】

加熱に続いて206では、水蒸気を含む第1プロセスガスが、流入ポート16を介してプロセスチャンバ12へ導入される。第1プロセスガスは水蒸気を含むが、窒化ガスを含まない。208では、DCSと任意で希釈ガスを含む第2プロセスガスが、流入ポート17を介してプロセスチャンバ12へ導入される。210では、プロセスチャンバ内でのプロセスガス圧力が2Torr未満に設定される。212では、水蒸気からの酸素と気体状態のDCSとが反応して、基板20の各々の上にシリコン酸化膜が堆積される。

【0016】

ここで図1と図3を参照すると、方法300の他の実施例において、302では、複数の基板20がプロセスチャンバ12内に設置される。基板20は回転可能な基板ホルダ13上に設置されて良い。当業者には明らかなように、バッチ処理システム10内部での基板20の設置又はバッチ処理システム10内部への基板20の搬入は、排出ポート15を介してプロセスチャンバ12を空にする工程、及び、基板20の挿入に続いて真空ポート14を介してプロセスチャンバ12を排気する工程を有して良い。それに加えて、バッチ処理システム10内での基板20の設置はまた、不活性ガス - たとえば窒素 - によってプロセスチャンバ12をパージすることで、そのプロセスチャンバ12内部の有機不純物を希釈又は減少させる工程をも有して良い。それに加えて、バッチ処理システム10内での基板20の設置はまた、不活性ガス - たとえば窒素 - によってプロセスチャンバ12をパージすることで、そのプロセスチャンバ12内部の有機不純物を希釈又は減少させる工程をも有して良い。

30

40

【0017】

304では、プロセスチャンバ12は、400 ~ 650 未満の堆積温度にまで加熱される。プロセスチャンバ12の加熱中、加熱速度は数 /分 ~ 100 /分以上であって良い。

【0018】

加熱に続いて306では、水蒸気を含む第1プロセスガスが、流入ポート16を介してプロセスチャンバ12へ導入される。308では、DCSと任意で希釈ガスを含む第2プロセスガスが、流入ポート17を介してプロセスチャンバ12へ導入される。310では、NOと任意で希釈ガスを含む第3プロセスガスが、流入ポート17を介してプロセスチャンバ12へ導入される。312では、プロセスチャンバ内でのプロセスガス圧力が2Torr未満に設定される。314では、NOからの窒素がシリコン酸化膜に導入されるように水蒸気からの酸素と気体状態のDCSとが

50

反応することで、基板20の各々の上にシリコン酸化膜が堆積される。

【0019】

処理雰囲気を生成する、第1プロセスガス、第2プロセスガス、及び任意の第3プロセスガスの流れが一つになることで、処理雰囲気は処理圧力を有する。本願発明者等は、半導体デバイスにとって良好な均一性、並びに、要求される材料及び電気的特性を備えたシリコン酸化膜とシリコン酸窒化膜を堆積するため、処理圧力は2Torr未満に設定されうることを認識していた。一の実施例によると、処理圧力は、100mTorr～2Torr未満、100mTorr～1Torr未満、1Torr～2Torr未満、1Torr～1.5Torr未満、又は1.5Torr～2Torr未満であって良い。本発明の一の実施例によると、堆積処理は、400～650 未満、400～450 未満、400～500 未満、500～550 未満、500～600 未満、550～600 未満、550～650 未満、又は600～650 未満の堆積温度を利用して良い。一の実施例では、処理圧力は、シリコン酸化膜又はシリコン酸窒化膜の堆積速度を制御するように、処理温度と共に設定される。当業者には、ガスの処理圧力と流速が膜の堆積中の任意の時点で変化することは明らかである。従って「設定」という語句は、ガスの処理圧力、流速、又は処理温度を設定する一度の行為に限定されるものではない。むしろ設定とは、シリコン酸化膜又はシリコン酸窒化膜の堆積が、内部制御から得られる基準、業界から得られる基準、又は使用者によって決定される品質の基準に従うように任意の回数の設定又は調節を行うことを指称して良い。第1プロセスガス、第2プロセスガス、及び任意の第3プロセスガスの流速は、10sccm～20slm、NO窒化ガスであれば1～5000sccm、及び、希釈ガスであれば100sccm～20slmの範囲であって良い。

10

20

【0020】

本発明の一の実施例によると、水蒸気を含む第1プロセスガスをプロセスチャンバ12へ流入させる前に、水蒸気は、図1に図示されているように、プロセスチャンバ12外部での水素ガス(H₂)と酸素ガス(O₂)との燃焼によって生成される。第1湿式プロセスガスを生成する一の例は、図1に図示されているように、東京エレクトロン株式会社によって開発された高希釈発熱性トーチ18による方法である。高希釈発熱性トーチ18は、水素ガスと酸素ガスのわずかな流れを燃焼させる。よって発熱性トーチ18は、プロセスチャンバ12の外部で水蒸気を生成する。

【0021】

本発明の他の実施例では、希釈ガスは、処理雰囲気中で第1プロセスガスと第2プロセスガスを希釈するのに用いられる。第1プロセスガスと第2プロセスガスの濃度に対する希釈ガスの濃度の比は、シリコン酸化膜又はシリコン酸窒化膜の堆積速度に影響を及ぼしうる。従って希釈ガスは、シリコン酸化膜の成長速度及びシリコン酸窒化膜の成長速度を制御するのに用いられて良い。一の実施例では、希釈ガスは図1に図示されているように窒素(N₂)を含む。しかし他の非反応性ガス - たとえばアルゴン(Ar)が用いられても良い。さらに図1を参照すると、当業者は、窒素希釈ガスが、NOをプロセスチャンバへ流すことなく、水蒸気を含む第1プロセスガスを希釈するのに用いられて良い。

30

【0022】

当該方法の他の実施例では、一旦シリコン酸化膜又はシリコン酸窒化膜が基板20の各々の上に堆積されると、上に膜を有する基板20は、堆積温度よりも高温の熱処理温度で熱処理される。当技術分野において知られているように、基板20上のシリコン酸化膜又はシリコン酸窒化膜の熱処理は、その膜の特性 - 特にその膜の電気的特性 - ひいてはその膜を含むデバイスの電気的特性を修正させうる。本発明の実施例によると、熱処理中、処理雰囲気及び処理圧力は修正されて良い。たとえばプロセスチャンバ12での膜の堆積に続いて、プロセスチャンバ12は、場合によっては熱処理前に、第1プロセスガス、第2プロセスガス、並びに、任意の第3プロセスガス及び希釈ガスを含む処理雰囲気を除去するように1回以上真空パージされて良い。一旦処理雰囲気がパージされると、熱処理ガスが導入され、かつ、熱処理温度と熱処理圧力がプロセスチャンバ12内部で設定されて良い。その設定では、圧力を堆積圧力から変化させることが要求されうる。あるいはその代わりに、上にシリコン酸化膜又はシリコン酸窒化膜を有する基板20が、熱処理用の別の処理システムへ搬送

40

50

されても良い。熱処理圧力は、堆積圧力と同様の範囲を有して良い。一の実施例によると、熱処理ガスは、窒素(N_2)、一酸化窒素(NO)、亜酸化窒素(N_2O)、酸素(O_2)、及び/又は水(H_2O)のうちの少なくとも1つを有する。

【0023】

図4は、本発明の実施例によるシリコン酸化物の堆積速度をDCS流の関数として表している。成膜条件は、発熱性トーチ18及び水蒸気発生装置を流れる100sccmの H_2 ガス流と100sccmの O_2 ガス流を含んでいた。その条件により水蒸気が生成される。200sccmの N_2 希釈ガス流が、水蒸気を含む第1プロセスガスの希釈に用いられた。0.2Torrの処理圧力がシリコン酸化膜の堆積中に設定された。堆積温度は450 ~ 600 まで変化した。シリコン酸化膜の厚さは約100 未満だった。DCSのガス流速は10sccm ~ 20sccmまで変化した。図4は、DCS流速が増大する結果、450 ~ 500 の堆積温度でのシリコン酸化物の堆積速度は約3-4 /min ~ 約9-10 /minに増大し、600 の堆積温度でのシリコン酸化物の堆積速度は約6 /min ~ 約11 /minに増大することを示している。さらに比較のため、図4は、シリコン酸化膜の堆積速度が、基板表面上でDCSと N_2O とを反応させる従来のHTOプロセスを用いることによって、810 の堆積温度でわずか2 /minであり、かつ、堆積速度はDCSの流速に対して実質的に独立していることを示している。

10

【0024】

図5は、本発明の実施例による様々なシリコン酸化膜の湿式エッチング速度を N_2 堆積後温度の関数として表している。湿式エッチング速度はシリコン酸化膜の材料品質の指標である。高品質のシリコン酸化膜は、低品質のシリコン酸化膜よりも遅く湿式エッチングされる。続いて堆積されたシリコン酸化膜は、(堆積)プロセスチャンバ内で、0.5Torrの処理圧力かつ N_2 ガスの存在する状態において様々な温度にて1時間熱処理された。熱処理に続いて、二酸化シリコン膜には、希釈 $HF(H_2O:HF=200:1)$ で2.5分間の湿式エッチング処理が施される。エッチング速度は、50sccmの流速のDCSガスと100sccmの流速の N_2O ガス流を用いることによって、800 で堆積された基本となるHTOシリコン酸化膜のエッチング速度に規格化される。図5は、そのまま堆積されたシリコン酸化膜については、堆積温度又はDCSガス流速が大きくなる結果、湿式エッチング速度が増大することを示している。さらに堆積後熱処理温度が増大すればするほど、10sccmのDCSガス流束を用いて堆積されたシリコン酸化膜の湿式エッチング速度は低下する。一例では、600 の基板温度で低いDCSガス流速(10sccm)を用いて堆積され、その後 N_2 ガス中において基板温度800 で熱処理されたシリコン酸化膜のエッチング速度は、基本となるHTOシリコン酸化膜のエッチング速度よりも小さくなった。

20

30

【0025】

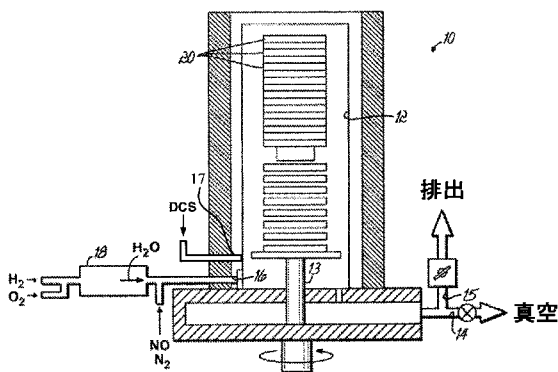
図6は、本発明により生成されるシリコン酸化膜とシリコン酸窒化膜の容量 - 電圧曲線を表している。シリコン酸化膜はDCSと水蒸気を用いて堆積された。シリコン酸窒化膜は、50sccmの NO ガスを100sccmのDCSと水蒸気を加えることによって堆積された。図6と図7は、 NO ガスを加えることで、 T_{ox} 、堆積速度、等価酸化膜厚さ(EOT)、及び誘電率(K)が増大することを示している。図7には図示されていないが、0 ~ 50sccmの NO ガス流については、界面トラップ密度(D_{it})は、基本となるシリコン酸化膜の界面トラップ密度から約1/100に減少する - つまり - 約 $10^{12} eV^{-1} cm^{-2}$ から約 $10^{10} eV^{-1} cm^{-2}$ に低下することが予想される。そのように D_{it} が減少することで、シリコン酸窒化膜の界面には電荷トラップが相対的に存在しないようになり、そのため、電子/正孔移動度とピークチャネル駆動電流が顕著に改善された金属 - 酸化物 - 半導体電界効果型トランジスタ(MOSFET)デバイスのゲート誘電体として有利に利用されうる。さらに NO ガス流速が50sccmよりも大きな値にまで増大し、かつ、シリコン酸窒化膜中での N 濃度がさらに増大することで、 D_{it} 値が増大するにもかかわらず、シリコン酸窒化膜を含む半導体デバイス(たとえばフラッシュトunnelゲートのような不揮発性メモリ(NVM))の信頼性が改善される。 D_{it} 値の増大は、界面電荷トラップの可能性の増大とMOSFET閾値電圧(V_{th})のシフトが起こりうることを示唆している一方で、NVMについての信頼性の改善は、 D_{it} 値の増大から生じる如何なる不利益をも大きく上回ると考えられる。 N 濃度の増大は、膜内部での緩やかな原子結合(ダングリングボンド)を

40

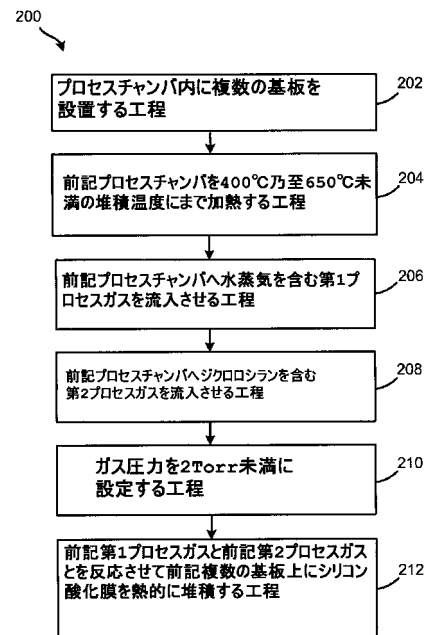
50

より強く結合する上で有用と考えられる。さらにN濃度の増大は、膜の密度を増大させ、その結果、半導体処理において通常用いられる高電圧での電子衝突に対する耐性が増大する。全体として、結果は、従来のDCSと N_2O との反応を用いるときとは異なり、DCSと H_2O を用いた成膜中にNOを加えることは、シリコン酸化膜にNを導入することで、半導体デバイス用のシリコン酸窒化膜を生成する上で有効であることを示している。

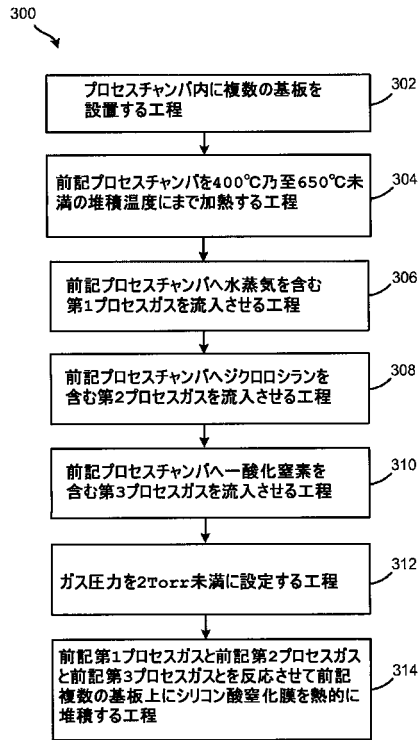
【図1】



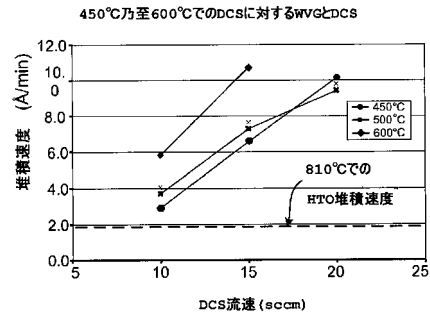
【図2】



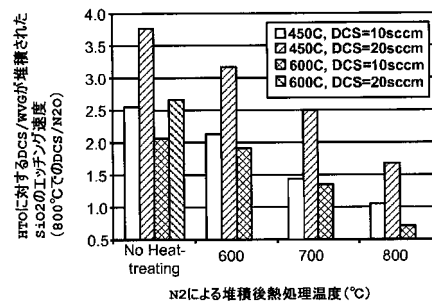
【図 3】



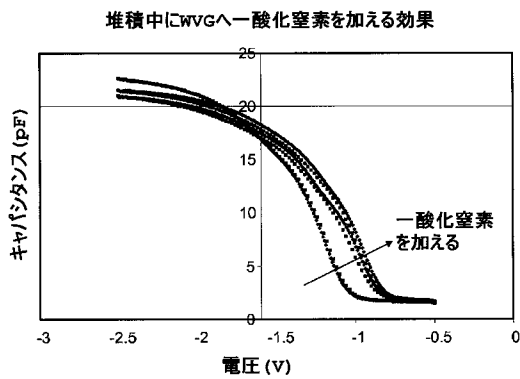
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

一酸化窒素 (sccm)	tox (Å)	侵入速度 (Å/min)	EOT (Å)	K	V _{FB} の变化 (mV)	Dit (E12 eV ⁻¹ cm ⁻²)
0	45.8	4.6	33.2	5.4	-15.6	-1.4
50	51.0	5.1	35.3	5.6	23.6	1.4
100	55.1	5.5	36.6	5.9	31.9	1.3

【国際調査報告】

USPTO
TO: Carole BAERT COMPANY:RECJ 09/09/2013 15:44 0041-22338-7130 WIPO PT9
9/9/2013 9:51:55 AM PAGE 3/010 Fax Server

PCT/US2011/053503 30.11.2011

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference TPS-050WO	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US11/53503	International filing date (day/month/year) 27 September 2011 (27.09.2011)	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 30 September 2010 (30.09.2010)
Applicant TOKYO ELECTRON LIMITED		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the Report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed.
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 Rule 43.6 *bis(a)*

c. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box No. III)

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 2
☒ as suggested by the applicant.
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

Form PCT/ISA/210 (first sheet) (April 2007)

61300480020



24. 9. 2013

USPTO
TO: Carole BAERT COMPANY:

RECU 09/09/2013 15:44 0041-22338-7138
9/9/2013 9:51:55 AM PAGE 4/010

WIPO PT9
Fax Server

2

PCT/US2011/053503 30.11.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US11/53503
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: H01L 21/31 (2006.01) USPC: 438/778, 784, 787, 791; 257/E21.278 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 438/778, 784, 787, 791; 257/E21.278		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/0182342 A1 (OUELLET et al.) 05 December 2002(05.12.2002), see entire document.	1-5, 12-13
Y	US 7,294,582 B2 (HAVERKORT et al.) 13 November 2007(13.11.2007), see entire document.	1-5, 12-13
Y	US 7,211,295 B2 (TAKAHASHI et al.) 01 May 2007(01.05.2007), see col. 1, lines 59-60.	2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 November 2011 (26.11.2011)		Date of mailing of the international search report 30 NOV 2011
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No.		Authorized officer William Krynski Telephone No. 571-272-1700

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

USPTO
TO: Carole BAERT COMPANY:

REC'D 09/09/2013 15:44 0041-22338-7138 WIPD PT9
9/9/2013 9:51:55 AM PAGE 5/010 Fax Server

31

PCT/US2011/053503 30.11.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International application No. PCT/US11/53503
<p>Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3: US-POPUB; USPAT: anthony, dip, kimberly, reid, silicon, oxide, dioxide, DCS, dichlorosilane, water, vapor, steam, forming, formed, formation, form, deposit, depositing, deposited, temperature, pressure, torr, wafers, chamber, silane</p>	

Form PCT/ISA/210 (extra sheet) (April 2007)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 リード, キンバリー ジー

アメリカ合衆国 テキサス州 7 8 7 3 7 オースティン エフエム 1 8 2 6 1 4 3 3 8

F ターム(参考) 4K030 AA03 AA06 AA14 BA44 BA48 DA09 EA01 FA10 GA06 HA01

JA09 JA10 LA15

5F058 BA20 BC02 BC11 BF04 BF24 BF29 BF30 BH03 BH04